

USE OF REDUCED GRAPHENE OXIDE IN LITHIUM- AND SODIUM-ION ACCUMULATORS

Lucie Balcárková

Bachelor Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xbalca04@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Jiří Libich

E-mail: libich@feec.vutbr.cz

Abstract: Graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO) belongs among artificially, man-made substances. The graphene oxide has got many possible uses and variety of applications thanks to its specific properties. It is usable in the field of nano-applications for its catalytic properties as well as in supercapacitors and electrochemical energy sources. This article exposes and describes the use of graphene oxide as an active electrode material in lithium and sodium-ion batteries.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, negative electrode, half cell, lithium-ion battery, sodium-ion battery

1 ÚVOD

Pojmem grafen se označuje jednoatomární vrstva (rovina) tvořící strukturu grafitu. Skládá se z uhlíkových atomů uspořádaných do hexagonální struktury nazývané také jako včelí plástev. Grafen je tak tenký, že jej lze považovat za dvoudimenzionální a díky své struktuře má mnoho zajímavých vlastností, jako elektrickou vodivost, je průhledný a ekologicky velmi snadno odbouratelný, a tedy nachází uplatnění v mnoha odvětvích. Sám o sobě je grafen považován za nejpevnější a zároveň nejlehčí člověku dosud známý materiál. [2]

Grafen byl poprvé cíleně připraven v roce 2004 fyziky ruského původu A. Geimem a K. Novoselovem, kteří za jeho objev dostali Nobelovu cenu v roce 2010. Na rozdíl od grafenu jsou grafen oxid i oxid grafitu elektrické izolanty. Grafen oxid má díky své struktuře větší pružnost a jeho deformace je vratná na rozdíl od grafenu. Také je fluorescentní, což má za následek jeho využití v lékařství. [3] Díky jeho velké měrné ploše by mohl nalézt uplatnění i na poli baterií a superkapacitorů, to ale závisí na dalším výzkumu a zlepšení jeho dosavadních vlastností.

Z grafitu je možné grafen oxid vyrobit několika způsoby. Nejstarší metoda (poprvé popsána již v roce 1859 a upravená Hummersem 1957) spočívá v přeměně grafitu na oxid grafitu silnými oxidačními činidly jako kyselina sírová, dusičnan sodný a manganistan draselný. Tím dojde mimo jiné ke zvětšení meziplanárních prostorů grafitu, resp. oxidu grafitu a je možné od sebe oddělit jednotlivé vrstvy, tedy vytvořit grafen oxid.

Redukovaný grafen oxid (rGO) lze z grafen oxidu připravit nesčetně mnoha způsoby jako chemickou redukcí, působením vysokých teplot (1000 °C i více) nebo elektrochemickou redukcí. Vlastnosti výsledného rGO jsou závislé na použité metodě. Redukovaný grafen oxid vytvořený chemickou redukcí většinou není příliš vodivý ani nemá velkou plochu, vysokými teplotami se sice dá dosáhnout velkých ploch rGO, ale je porušena vnitřní struktura a uvolňuje se oxid uhličitý. Elektrochemická redukce je velmi nadějný způsob, jak vytvořit strukturu s vysokým poměrem uhlíku a kyslíku a také vysokou vodivostí (větší než vodivost stříbra). Velkou nevýhodou elektrochemické redukce je způsob výroby a zabezpečení elektrického kontaktu grafen oxidu s vnějším vodičem. Výroba spočívá v nanesení vrstvy grafen oxidu na substrát, umístění elektrod na konce substrátu a připojení napětí. Výhodou naopak je, že při této metodě nejsou použity žádné nebezpečné látky [1].

2 EXPERIMENT

V našem případě byl k měření použit redukovaný grafen oxid ve formě černého prášku, ze kterého byl vytvořen elektrodový materiál.

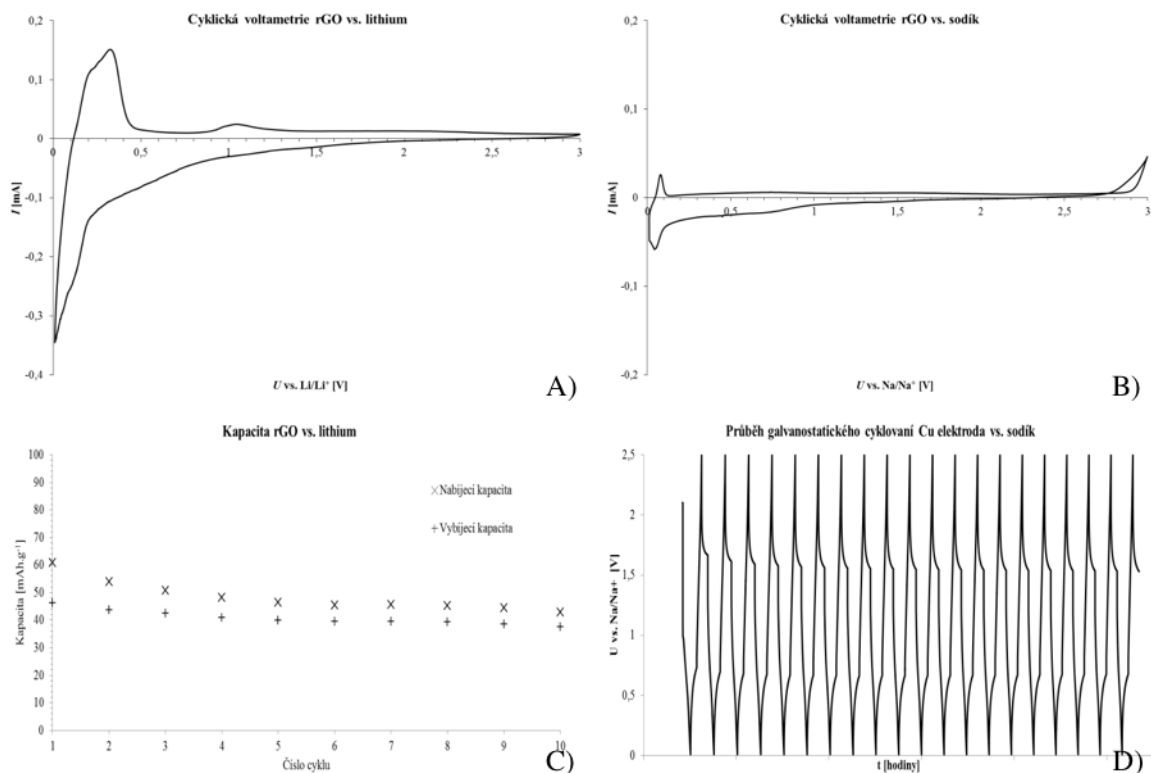
Vlastní elektrodový materiál (kompozit) se skládal z aktivního elektrodového materiálu, tedy našeho rGO, ze zvodivujících složek – amorfního uhlíku (komerční označení C65) a polymerního termoplastu, který plní úlohu pojiva, PVDF (Polyvinyliden fluorid). Připraveno bylo celkem 400 mg materiálu s hmotnostními poměry jednotlivých složek 10 % PVDF (40 mg), 10 % C65 (40 mg) a 80 % rGO (320 mg). Materiál byl rozpuštěn v 2,2 ml NMP (N-metyl-2-pyrrolidon). Jednotlivé složky byly přidávány postupně, za stálého míchání. Poté byl materiál nanesen na očištěnou měděnou fólii a po vysušení z něj byly vyseknuty elektrody o průměru 16 mm, které byly následně zalisovány definovaným tlakem.

Po dokončení přípravy elektrod se přešlo k sestavení měřicích cel (poločlánků) v inertní argonové atmosféře rukavicového boxu. Jako protielektroda byl použit kovový sodík nebo lithium. V obou případech (lithium i sodík) byla provedena dvě měření pro větší spolehlivost výsledků.

Jako elektrolyt byl použit v případě sodíku 1M roztok NaClO_4 s EC/DMC 50:50 hmotnostních procent a v případě lithia 1M roztok LiPF_6 s EC/DMC 50:50 hmotnostních procent. V obou případech byl použit separátor ze skelných vláken.

3 MĚŘENÍ A VÝSLEDKY

Měření byla provedena za pomoci galvano-potenciostatu Bio-Logic s využitím technik cyklické voltametrie (CV) a galvanostatického cyklování (GCPL). Výsledky měření jsou prezentovány níže.



Obrázek 1: Elektrochemická měření s rGO, A) CV charakteristika rGO s lithijnými ionty, B) CV rGO se sodnými ionty, C) Kapacita rGO v lithium-iontovém poločlánku, D) Galvanostatické křivky čisté mědi se sodnou protielektrodou.

4 ZÁVĚR

Z průběhu na Obrázku 1 – A) je patrné že v případě lithia dochází k částečně vratné (reverzibilní) reakci s rGO. Kapacita rGO v jednotlivých cyklech je znázorněna na Obrázku 1 – C). Jak je patrné, materiál vykazuje vratnou kapacitu přibližně 35 mAh/g rGO materiálu. Bohužel materiál rovněž vykazuje nevratnou kapacitu, která činí přibližně 10 %.

V případě sodíku rGO materiál reaguje velmi slabě, jak je patrné z Obrázku 1 – B). Na Obrázku 1 – D) je zachycen průběh galvanostatického cyklování čisté mědi se sodíkovou protielektrodou. Toto měření slouží jako referenční měření k právě probíhajícím kapacitním testům rGO v sodíkovém poločlánku.

Získané výsledky vypovídají o schopnosti našeho vzorku rGO vázat a zpětně uvolňovat lithné ionty, tato reakce je doprovázena nevratnou kapacitou. Z průběhu cyklické voltametrie usuzujeme, že dochází k reakci radikálů a funkčních skupin vázaných ve struktuře grafen-oxidu s lithnými ionty. V případě sodíku tato reakce není výrazná, nebo k ní dochází v minimální míře. Lze usuzovat, že radikály a funkční skupiny nejsou schopny vázat sodíkové kationty tak, jak je tomu v případě lithia. V současnosti probíhají další kapacitní testy rGO v systému sodíkového poločlánku za účelem přesného stanovení vratné a nevratné kapacity, jak tomu bylo v případě lithia.

Vlastnosti rGO mohou souviset s jeho výrobou, která pravděpodobně probíhala chemickou redukcí grafen oxidu. Tato metoda, jak bylo zmíněno v úvodu, není vhodná pro získání rGO s dobrými elektrochemickými vlastnostmi. Ve struktuře materiálu totiž zůstávají navázané funkční skupiny, které mnohdy negativně ovlivňují jeho vlastnosti. Jako možné řešení se jeví dodatečná sintrace GO za vysokých teplot, která by odstranila nežádoucí rezidua ve struktuře. Úprava charakterizace rGO materiálu pomocí sintrace za vysokých teplot v atmosféře oxidu uhelnatého, kyslíku a dusíku a jeho následná elektrochemická charakterizace bude předmětem dalšího výzkumu.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory infrastruktury Centra výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie (CVVOZE) v rámci řešení projektu NPU: „Energie v podmínkách udržitelného rozvoje (EN-PUR)“ č. LO1210, reg. číslo 0398 a podpory Ústavu elektrotechnologie. FEKT, VUT v Brně.

REFERENCE

- [1] PEI, Songfeng, Hui-Ming CHENG, Han-xun QIU, Jing LI a Jun-he YANG. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012, 50(9), 3210-3228. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010. ISSN 00086223. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311008967>
- [2] Graphene Oxide: Introduction and Market News. Graphene-info [online]. Israel: Graphene-Info, Metalgrass software, 2018 [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <https://www.graphene-info.com/graphene-oxide>
- [3] GRAFEN A JEHO ANALOGY PŘIPRAVENÉ INTENZIVNÍM KAVITAČNÍM POLEM. Iic.cas [online]. Česká republika: Ústav anorganické chemie AV ČR, 2012 [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <https://www.iic.cas.cz/cz/grafen>
- [4] ERIS, Sinan, Zeynep DAŞDELEN, Yunus YILDIZ a Fatih SEN. Nanostructured Polyaniline-rGO decorated platinum catalyst with enhanced activity and durability for Methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43(3), 1337-1343. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.051. ISSN 03603199. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917343689>